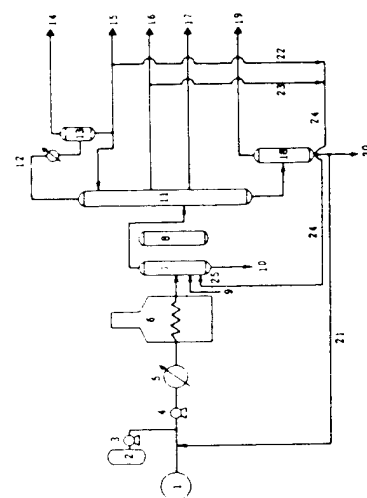


#### (54) CRACKING OF HEAVY OIL UNDER BASIC CONDITION BY USE OF ALKALINE EARTH METAL TO INCREASE YIELD OF DISTILLATE OIL

(11) 59-75985 (A) (43) 28.4.1984 (19) JP  
 (21) Appl. No. 57-186753 (22) 26.10.1982  
 (71) NIHON SETSUKAI KOGYOSHO K.K.(1) (72) HIRAKI SONODA(5)  
 (51) Int. Cl. C10G9 00, C10G55 04

**PURPOSE:** To reduce formation of coke and gas and increase the yield of distillate oil, by pouring a part of light oil produced by thermal cracking of heavy oil into the bottom of a soaking drum.

**CONSTITUTION:** Heavy oil 1 to which a slurry of an alkaline earth metal oxide or hydroxide has been injected from a container 2, is sent into a heating oven pipe 6 via a heat exchanger 5. After adjustment of temperature and pressure to 350~550°C and 1~20kg/cm<sup>2</sup>G, the heavy oil is fed into soaking drums 7, 8 and is made stay there for 1sec~30min. In the soaking drum, asphaltene, heavy metal, sulfur, etc. are fixed for separation by sedimentation or deposition while the conditions for strongly basic surface activation is maintained by use of steam blown from a nozzle 9. Then the heavy oil is fed into a distillation tower 11 for fractionation into gas 14, gasoline 15, kerosene 16, gas oil 17 and fuel oil 19. A part of the light distillate oils 15, 16 is blown into the bottom of the soaking drum 7 through lines 22~24 to expel oils remaining in pitch and coke in the drum, for recovery.



#### (54) CONVERSION OF HEAVY HYDROCARBON TO LIGHT HYDROCARBON

(11) 59-75986 (A) (43) 28.4.1984 (19) JP  
 (21) Appl. No. 57-186148 (22) 25.10.1982  
 (71) ASAHI KASEI KOGYO K.K. (72) NOBUMITSU OOTAKE(1)  
 (51) Int. Cl. C10G47/02, C10G47/26

**PURPOSE:** To prevent coking phenomenon and convert heavy oil to light oil efficiently, by mixing a heavy hydrocarbon oil with a water solution of a specified metal compd. by emulsification and treating the mixture with hydrogen at a high temperature.

**CONSTITUTION:** A water solution of at least one water-soluble metal compd. selected from Fe, Co, Ni, Cr, Mo, W, V and Cu compds. in the concentration of 50~8,000ppm as metal, is added to a heavy hydrocarbon oil for mixing to form an emulsion. Then hydrogen is fed into the mixture in a volume ratio of 100~500Nm<sup>3</sup>/kl for interaction at 380~550°C for 1min~2hr under the pressure of 30~300kg/cm<sup>2</sup> to cause conversion of the heavy oil to a light oil.

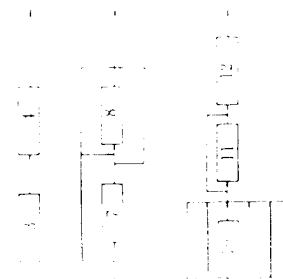
**EFFECT:** Formation of coke is prevented without lowering the conversion, leading to controlled gasification and improved liquid selectivity of hydrogen in the reaction.

#### (54) REFINING OF DECOMPOSITION GAS FROM SOLID WASTE

(11) 59-75987 (A) (43) 28.4.1984 (19) JP  
 (21) Appl. No. 57-186797 (22) 26.10.1982  
 (71) TSUKISHIMA KIKAI K.K.(2) (72) TOMIO HAYASE(2)  
 (51) Int. Cl. C10K3 00, C01B3 50

**PURPOSE:** To produce efficiently a high-quality gas suitable for city gas, etc., by recycling a part of refined gas after steam reforming and or CO conversion, to a hydrogenation process in the refining of gas obtained by decomposition of solid wastes.

**CONSTITUTION:** Solid wastes such as city refuse are crushed and fed into a



crushed solid waste is fed into a decomposition furnace and is passed through a steam reforming and CO conversion process to produce a refined gas. A part of the refined gas is recycled to the hydrogenation process.

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—75987

⑪ Int. Cl.<sup>2</sup>

C 10 K 3/00

C 01 B 3/50

識別記号

庁内整理番号

6561—4H

7918—4G

⑬ 公開 昭和59年(1984)4月28日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ 固形廃棄物分解ガスの精製法

横須賀市桜ヶ丘2—201—133

⑮ 特 願 昭57—186797

⑯ 出 願 昭57(1982)10月26日

⑰ 発 明 者 早瀬富夫

横浜市緑区しらとり台26—6

⑱ 発 明 者 山口克誠

横浜市金沢区釜利谷町2186—10

4

⑲ 発 明 者 戸井田努

⑮ 出 願 人 月島機械株式会社

東京都中央区佃2丁目17番15号

⑯ 出 願 人 京葉瓦斯株式会社

市川市市川南2丁目8番8号

⑰ 出 願 人 日揮株式会社

東京都千代田区大手町2丁目2

番1号

⑲ 代 理 人 弁理士 伊東辰雄

外1名

明 細 書

1. 発明の名称

固形廃棄物分解ガスの精製法

2. 特許請求の範囲

1. 固形廃棄物分解ガスを、前処理工程、2段階の水蒸気工程、水蒸気改質工程および／またはCO転化工程、さらに必要に応じて水蒸気工程の後に脱硫工程および／または脱塩素工程を設けて精製するに際し、水蒸気改質工程および／またはCO転化工程の後の精製ガスの一部を各水蒸気工程にリサイクルすることを特徴とする固形廃棄物分解ガスの精製法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は固形廃棄物分解ガスの精製法に関し、詳しくは熱分解された固形廃棄物分解ガスをホットボトル、油洗浄、脱硫等の前処理工程、2段階の水蒸気工程、必要に応じて脱硫工程および／または脱塩素工程、水蒸気改質工程および／またはCO転化工程を設けて精製するに際し、水蒸気改

質の一部を各々の水蒸気工程にリサイクルすることによって、都市ガス等に好適なガスを効率よく製造する固形廃棄物分解ガスの精製法に関する。

都市ゴミ等の固形廃棄物分解ガスの処理方法として現在行なわれている方法の一つとしては、①として焼却処理と焼却処分である。焼却処分は焼却場が不足してきているため、徐々に少なくなってきており、焼却処理はその分増加してきている。焼却処理では最近エネルギーの有効利用のため、余熱が積極的に利用されている。しかし、焼却法での熱利用は、余熱が熱気または温水の形態でしかとれないため、その利用法には向う制約がある。

しかも焼却処理方法は、環境衛生、処理施設付近の住民の諸要求や処理する廃棄物の高カロリー等の諸問題が生じてきている。さらに、最近のエネルギーの有効利用の観点から、焼却処理に代ってこれら廃棄物を熱分解処理し、燃料として利用する考えが広がっている。

としては、

- ① 廃棄物を破砕し、不燃物をできるだけ分離して可燃物の濃度を高めた廃棄物を固体燃料として使う方法、
- ② 廃棄物を低温で熱分解して、液体燃料、即ちタールを取率よく回収し、液体燃料として使う方法、
- ③ 廃棄物を高温で熱分解してガス化し、ガス燃料として使う方法、および
- ④ 廃棄物を分別し、有機分をメタン発酵させて、ガス燃料として使う方法

等がある。

このうち、廃棄物をガス化または液化して燃料化した場合には、精製することによりカロリーも高くなり、取扱いやすくなり、クリーンな燃料になるため高質燃料化することができる。廃棄物より生成する液体燃料、即ちタールは固形物が生成するため、燃料としては取扱いにくい。このため550℃以上の高温で熱分解してガス化し、ガス燃料を回収する方法が多く開発されている。固形

- 3 -

その他の部分にガム状物質を生成する恐れがあり、加熱するとコーキングの心配がある、

- ⑤ 発熱量が低く、燃焼速度が遅い、
- 等である。

LPGやナフサを原料とした従来の水素気改質工程では原料中の硫黄化合物が触媒毒となるため、これを除去するために水素脱硫を行なうのが一般的であるが、しかし従来どおりの水素精製法を導入する場合、熱分解生成ガス中には一酸化炭素、炭酸ガスが共存しており、メタン化反応を併発して反応熱により著しく温度が上昇し、水素脱硫工程に悪影響を及ぼすという不都合が生じる。

一方、さらにこのガスを水素気改質することを考えると炭素析出の観点から供給原料中のオレフィンが制限をはるかに超えている。しかも水素脱硫工程で水素してオレフィンを減少させると反応熱により著しい発熱を起す恐れもある。

本発明は、これら固形廃棄物から高品質の燃料ガスを精製する際の課題点を克服すべくなされた

廃棄物の熱分解生成ガスは洗淨するだけで簡単に精製することができるし、利用範囲も広く、またエネルギー利用効率も高い。従って、固形廃棄物を550℃以上の高温で熱分解して、生成したガスを精製すれば、そのままでも燃料ガスとしての有効利用を図れるが、さらに高度処理すれば、廃棄物の持っているエネルギーを例えば都市ガスとして適したものにすることができる。

一般に固形廃棄物の熱分解生成ガスは、主として水素、一酸化炭素、炭酸ガス、メタン、 $C_2$ 以上の炭化水素よりなり、この他不活性ガス及び少量の窒素化合物、硫黄化合物、アンモニアなどの不純物を含有するガスである。

以上のような固形廃棄物の熱分解生成ガスをそのまま都市ガスとするには、以下のような欠点がある。

- ① 有害成分( $CO$ 、硫黄化合物、窒素化合物)が多い、
- ② オレフィン、ジエン類、アセチレンなどが多く、コーキング即ちガス導管、ガスバーナ

- 4 -

する固形廃棄物分解ガスの精製法を提供することを目的とし、特に分解ガスが不飽和炭化水素や一酸化炭素を多く含有し、水素が不足している場合に有効に利用される。

本発明者らは、この目的に沿って鋭意研究の結果、水素気改質および/または $CO$ 転化後の精製ガスの一部を2段階の水素反応器の各々にリサイクルすることによって前記目的が達成されることを見出し本発明に到達した。

即ち本発明は、固形廃棄物分解ガスを前処理工程2段階の水素工程、水素気改質工程および/または $CO$ 転化工程、さらに必要に応じ水素工程の後に脱硫工程および/または脱塩素工程を設けて精製するに際し、水素気改質工程および/または $CO$ 転化工程の後の精製ガスの一部を各水素工程にリサイクルすることを特徴とする固形廃棄物分解ガスの精製法にある。

このようにして得られたガスはさらに精熱、精製などの処理を行なって都市ガスとして使用する



第1の水蒸工程は、前処理としての脱硫をしない場合は120℃以上、常圧～50kg/cm<sup>2</sup>Gの範囲で、また脱硫をした場合は60℃以上、常圧～50kg/cm<sup>2</sup>Gの範囲で行なわれる。本発明においては、搬送する水素気改質工程および／またはCO転化工程後の精製ガスの一部を第1水蒸工程または搬送の第2水蒸工程にリサイクルするため、水蒸反応は前処理された分解ガスおよびリサイクルガス中の水素により行なわれる。このように精製された水素含有量の高いリサイクルガスを水蒸工程に導入するのは、分解ガス中の水素含有量の不足に起因して水素精製ができない状態や分解ガス中に不飽和炭化水素が多量に含まれる場合に生じる水蒸反応の温度上昇を防止し、しかも分解ガス中に一酸化炭素が多い場合においても一酸化炭素に起因する水蒸反応における反応阻害を少なくすることができ、水蒸工程的に外部水素を導入する必要が全く生じない。このように水蒸工程にリサイクルガスを導入するのは、水素含有量が少なく、不飽和炭化水素や一酸化炭素含有量が多い分

- 1 1 -

び炭化水素は必要に応じて後続の工程にて化学吸収法により除去される。先ず炭化水素は炭酸カルシウム(CaCO<sub>3</sub>)などを吸収剤として吸収でき、炭化水素は、アミン系吸収剤や炭酸カリウム(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)等の吸収剤により吸収除去できる。さらに、後続工程として、水素気改質工程が続く場合には、化学吸収法により除去できなかった未吸収の炭化水素や炭化水素を酸化亜鉛やアルミナ系、シリカ系の吸着剤を組み合わせたことにより、水素気改質用触媒に許容できるレベル以下まで吸着除去される。

以上のような各工程を経て、原料ガス中の不純物が除去される。このように精製された原料ガスの一部または全部を水素気改質および／またはCO転化し、得られたガスの一部を第1水蒸工程または第2水蒸工程にリサイクルする。このリサイクルするラインには得られるガスを昇圧するための圧縮機や第1の水蒸工程の前部2カ所にリ

サイクルガスを使用するときに適している。またリサイクルガスは、第1水蒸工程における水蒸工程触媒の活性が低下したときには第2水蒸工程に切り換えれば、第1水蒸工程の空間速度(SV)を小さくし転化率の維持が図られる。

このようにして得られたガスは第2水蒸工程によってガス中の不純物である塩素化合物、硫黄化合物、あるいはオレフィン類が200～500℃、常圧～50kg/cm<sup>2</sup>Gの範囲で原料ガス中の水素により水蒸され、それぞれ塩化水素(HCl)、硫化水素、飽和炭化水素に変換される。また、前述のごとく、第1水蒸工程における水蒸工程触媒の活性が低下したときは、リサイクルガスは第2の水蒸工程に導入され、転化率の維持が図られる。

第1の水蒸における触媒としては、パラジウム系、白金系、ルテニウム系等の触媒。第2の水蒸における触媒としてはニッケル、コバルト、モリブデンおよびタングステンの一種または二種以上を組み合わせた触媒が使用される。

前記第2の水蒸により生成された塩化水素およ

- 1 2 -

その他の残余ガスは製品ガスの要求に応じて、必要によりメタン化、炭酸炭化され、都市ガスとされる。

以上のごとき本発明により以下のごとき効果を奏する。

- ① 原料ガス中の水素が不足している場合でも、外部水素が不要である。
- ② 分解ガス中の一酸化炭素が多い場合でも一酸化炭素による水蒸反応の反応阻害を小さくできる。
- ③ 不飽和炭化水素に起因する水蒸反応における温度上昇を抑えられる。
- ④ リサイクルガスの経路を変えることにより、同一触媒で長時間運転が可能である。

以下、本発明を実施例および比較例に基づいて具体的に説明する。

#### 比較例 1

都市ごみ(Ⅰ)を2場流動層式熱分解炉にて680～730℃で熱分解し、洗浄、油洗浄等の

第 1 表

成 分	割合 (mol %)
H <sub>2</sub>	12.5
CO	24.9
CO <sub>2</sub>	20.7
N <sub>2</sub>	7.8
CH <sub>4</sub>	15.6
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	11.7
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3.0
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	2.1
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.1
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	0.3
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.1
C <sub>5</sub>	0.1
ジエン、アセチレン類	0.6
H <sub>2</sub> S	0.2
R-SH	0.1
HCl	<0.01
R-Cl	0.2

／hrを酸化鉄層にて脱硫した後、リサイクルガス6N<sub>2</sub>／hrと混合し、パラジウム触媒を充填した第1水素反応器へ80℃で供給し、出口ガスをさらに加熱して330℃でニッケル-モリブデン触媒を充填した第2水素反応器へ送り水素反応を行なった。得られたガスをアルカリで洗浄し、塩化水素を除去し、次いで酸化鉄にて脱硫して精製ガスを得た。このガスの一部をリサイクルガスとして用い、最終的に脱硫後の精製ガス中の塩素濃度は760ppm、イオウ濃度は310ppmであり、精製が不十分であった。

## 比較例 2

都市ごみ(Ⅱ)から得られた第2表に示す組成を有する熱分解ガスを比較例1と同様に処理して精製ガスを得た。

但し、熱分解ガスとリサイクルガスの流量はいずれも3N<sub>2</sub>／hr。

精製ガス中のCl = 1ppm、S = 1ppm以下で十分精製されていた。

- 15 -

第 2 表

成 分	割合 (mol %)
H <sub>2</sub>	24.6
CO	31.2
CO <sub>2</sub>	16.6
N <sub>2</sub>	2.5
CH <sub>4</sub>	13.8
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	6.4
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.9
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1.6
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.1
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	0.8
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.4
C <sub>5</sub>	0.2
ジエン、アセチレン類	0.6
H <sub>2</sub> S	0.2
R-SH	0.1

- 16 -

## 実施例 1

第1表に示す組成の分解ガス3N<sub>2</sub>／hrを酸化鉄層にて脱硫した後、リサイクルガス6N<sub>2</sub>／hrと混合し、パラジウム触媒を充填した第1水素反応器へ80℃で供給し、出口ガスをさらに加熱して330℃でニッケル-モリブデン触媒を充填した第2水素反応器へ送り水素反応を行なった。得られたガスをアルカリで洗浄し、塩化水素を除去し、次いで酸化鉄で脱硫した後、スチーム14.5kg／hrを加えて500℃に加熱して、ニッケル触媒層に送入し水素気改質を行なった。この水素気改質後のガスを冷却し、水蒸気を凝縮して第3表の組成を有するガスを得た。このガスの一部をリサイクルガスとして第1水素反応器上流に導入し、最終的に脱硫後の精製ガス中の塩素濃度は1ppm以下、イオウ濃度も1ppm以下であり、精製が十分であった。

第 3 表

成 分	割合 (mol %)
H <sub>2</sub>	36.4
CO	1.5
CO <sub>2</sub>	34.5
N <sub>2</sub>	4.5
CH <sub>4</sub>	23.1

## 実 施 例 2

第1表に示す組成の分解ガス3N<sub>2</sub>/hrを酸化鉄層にて脱炭した後、リサイクルガス6N<sub>2</sub>/hrと混合し、パラジウム触媒を充填した第1水素反応器へ80℃で供給し、出口ガスをさらに加熱して330℃でニッケル-モリブデン触媒を充填した第2水素反応器へ送り水素反応を行なった。得られたガスをアルカリで洗浄し、塩化水素を除去し、次いで酸化鉄で脱炭した後、スチーム14.5kg/hrを加えて370℃に加熱して、鉄-クロム

- 19 -

触媒層に送入し、CO転化を行なった。このCO転化後のガスを冷却し、水蒸気を凝縮して第4表の組成を有するガスを得た。このガスの一部をリサイクルガスとして第1水素反応器上流に導入し最終的に脱炭後の精製ガス中の塩素濃度は1ppm以下、イオウ濃度も1ppm以下で精製が1分であった。

第 4 表

成 分	割合 (mol %)
H <sub>2</sub>	20.1
CO	0.2
CO <sub>2</sub>	41.5
N <sub>2</sub>	7.1
CH <sub>4</sub>	14.6
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	13.7
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2.0
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.4
C <sub>5</sub>	0.4

- 20 -

## 実 施 例 3

実施例2と同様な方法で長時間テストを行なったところパラジウム触媒を充填した第1水素反応器の温度上昇が徐々に少なくなり、活性が低下してきた。340時間運転後に第1水素反応器の出口ガス分析を行ない、不飽和炭化水素を測定すると第5表のごとくテスト開始直後に比べ1.8倍もの不飽和炭化水素が含まれていた。そこでリサイクルガスをニッケル-モリブデン触媒を充填した第2水素反応器の上流の予熱器に入れて、第1水素反応器には分解ガスのみを送入するようにしたところ、空間速度が小さくなったため、再び転化率が高くなり、不飽和炭化水素は第6表のごとくきれいに水素され、600時間後も不飽和炭化水素は10ppm以下であった。また最終的に、脱炭後の精製ガス中の塩素濃度は1ppm以下、イオウ濃度も1ppm以下で精製が十分であった。

第 5 表

成 分	割 合 (mol %)	
	運転開始直後	340 Hrs 運転後
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.7	1.3
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.2	0.4
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	0.1	0.1
ジエン、アセチレン類	<0.01	<0.01

第 6 表

成 分	割 合 (mol %)
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2.0
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.6
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	0.3
ジエン、アセチレン類	0

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例を示すブロックフローダイアグラム。

特許出願人 月島機械株式会社  
 京東瓦斯株式会社  
 日 興 機 械 有 限 公 司  
 代理人 弁 理 士 伊 東 辰 雄  
 代理人 弁 理 士 伊 東 哲 也

- 2 3 -

第 1 図

